



優先権主張
アメリカ合衆国 (2件)
1974年3月15日
第451644号
1975年1月13日
第540470号

優先権証明書補充

① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-133295

④公開日 昭50.(1975) 10.22

②特願昭 50-31738

②出願日 昭50.(1975) 3.15

審査請求 未請求 (全18頁)

庁内整理番号 7195 45

7195 45 7011 46

7195 45

7195 45

⑤2日本分類

265C221

265C4

25D22

25D24

18 E2

⑤1 Int. Cl²

C08C 14/06

C08L 61/34

C10L 11/18

C10M 1/32

特許願
特許法第38条に基づき特許出願
(2,000円) 昭和 年 月 日
特許庁長官 齋藤英雄 殿 50.3.15
1. 発明の名称
フッ素系界面活性剤組成物およびその製造方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 44
3. 発明者
住所 アメリカ合衆国、オハイオ州 44132、
ユークリッド、レイク・ショア・ブルバード
26011、アパートメント 716
氏名 ジョン・フランシス・ピンダー
4. 特許出願人 (ほか2名)
住所 アメリカ合衆国、オハイオ州 44117、
クリーブランド、ユークリッド・ステーション、
ボックス 17100 (無番地)
名称 ザ・ルブリコール・コーポレーション
代表者 ウィリアム・モンロー・ルサー
国籍 アメリカ合衆国
5. 代理人
住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル
〒105 電話 03(502)3181 (大代表)
氏名 井理士 鈴 江 武 彦
方 番 査 (ほか2名)

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 分散剤組成物およびその製造方法
2. 特許請求の範囲
 - (1) (a) 少なくとも約6個の炭素原子を有する脂肪族もしくは脂環族の置換体を含有するヒドロキノン芳香族化合物の少なくとも一種を、アルカリ性試薬の存在下に約125℃までの温度で、アルデヒドもしくはその前駆物質の少なくとも一種と反応させ、
 - (b) 得られた中間体を約150℃までの温度で実質的に中和させ、そして
 - (c) その中和した中間体を、アミノ基に置換結合した水素原子を少なくとも一つ有するアミノ基を一つもしくはそれ以上含むアミノ化合物の少なくとも一種と反応させることからなる、油溶性含窒素分散剤組成物の製造方法。
 - (2) 特許請求の範囲(1)において、該ヒドロキノン芳香族化合物がフェノールであり、該アルデヒドがホルムアルデヒドもしくはその前駆物質であり、工程(a)における温度が約50ないし125℃で

あり、そして工程(b)における温度が約50ないし150℃である方法。

(3) 特許請求の範囲(2)において、該フェノール中の置換体が少なくとも約80個の炭素原子を有する脂肪族置換体である方法。

(4) 特許請求の範囲(3)において、該アミノ化合物がアルキレンポリアミンである方法。

(5) 特許請求の範囲(4)において、該フェノール中の置換体が少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を含有し、かつ、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンの重合体から誘導されたものである方法。

(6) 特許請求の範囲(5)において、該アルキレンポリアミンがエチレンポリアミンである方法。

(7) 特許請求の範囲(6)において、該フェノール中の置換体が重合イソブテンから誘導されたものである方法。

(8) 特許請求の範囲(1)において、該アミノ化合物が約6ないし約80個の炭素原子を含有する芳香族アミンである方法。

(9) 特許請求の範囲(8)において、該アミノ化合物が約6ないし約80個の炭素原子を含有する芳香族アミンである方法。

(10) 特許請求の範囲(9)において、該フェノール中の置換体が少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を含有し、かつ、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンの重合体から誘導されたものである方法。

(11) 特許請求の範囲(1)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(12) 特許請求の範囲(2)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(13) 特許請求の範囲(3)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(14) 特許請求の範囲(4)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(15) 特許請求の範囲(5)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(16) 特許請求の範囲(6)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(17) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(1)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(18) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(2)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(19) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(3)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(20) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(4)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(21) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(5)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(22) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(1)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(23) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(2)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(24) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(3)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(25) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(4)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(26) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(5)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(27) 特許請求の範囲(7)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(28) 特許請求の範囲(8)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(29) 特許請求の範囲(9)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(30) 特許請求の範囲(10)の方法によつて製造された分散剤組成物。

(31) 特許請求の範囲(11)の分散剤組成物を約20ないし90重量%含んでなる添加剤濃縮物。

(32) 特許請求の範囲(12)の分散剤組成物を約20ないし90重量%含んでなる添加剤濃縮物。

(33) 特許請求の範囲(13)の分散剤組成物を約20ないし90重量%含んでなる添加剤濃縮物。

(34) 特許請求の範囲(14)の分散剤組成物を約20ないし90重量%含んでなる添加剤濃縮物。

(35) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(1)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(36) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(2)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(37) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(1)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(38) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(2)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(39) 多量の潤滑油と少量の特許請求の範囲(3)の分散剤組成物とからなる潤滑組成物。

(40) 多量の通常液状の燃料と少量の特許請求の範囲(4)の分散剤組成物とからなる燃料組成物。

(41) 特許請求の範囲(12)の分散剤組成物を約20ないし90重量%含んでなる添加剤濃縮物。

(42) 特許請求の範囲(13)において、該潤滑油が鉱油である潤滑組成物。

(43) 特許請求の範囲(14)において、該潤滑油が合成油である潤滑組成物。

(44) 特許請求の範囲(15)において、該燃料が石油馏分燃料である燃料組成物。

8. 発明の詳細な説明

この発明は、新規な化学的方法およびその方法によつて製造された、潤滑剤や燃料に有用な組成物に関する。さらに詳言すれば、この発明

は以下の工程からなる潤滑性含窒素分散剤組成物の製造方法に関するものである。すなわち、

- (1) 少なくとも約8個の炭素原子を有する脂肪族もしくは脂環族の置換体を含有するヒドロキシ芳香族化合物の少なくとも一種を、アルカリ性試薬の存在下に約125℃までの温度で、アルデヒドもしくはその前駆物質の少なくとも一種と反応させる工程と、
- (2) 得られた中間体を約150℃までの温度で実質的に中和させる工程と、そして、
- (3) その中和した中間体を、アミノ基に直接結合した水素原子を少なくとも一つ有するアミノ基を一つもしくはそれ以上含有するアミノ化合物の少なくとも一種と反応させる工程である。

活性水素化合物とホルムアルデヒドとアミノ基含有化合物との間のマンニツヒ反応は従来知られている。また、ある種のアルキルフェノール類から誘導されたマンニツヒ塩基が潤滑剤や燃料中で分散剤として作用することが知られて

いる（例えば、米国特許第8868972号および同第8649299号参照）。このようなマンニツヒ塩基の製造方法が米国特許第8787465号に記載されている。

内燃機関が作動される条件がますます苛酷になつてきていることを考えると、より効果的な分散剤添加剤を開発することが必要である。経済性とか原料供給能力とかあるいはその他の要因を考え合せると、互換性の分散剤とその製造方法を開発することが望ましい。

この発明の主目的は、潤滑剤および燃料用添加剤の新規な製造方法を提供することにある。

さらにこの発明の目的は、潤滑剤および燃料に有用な組成物を製造するための改良方法を提供することにある。

この発明の他の目的は、潤滑剤および燃料用添加剤と、この添加剤を含有する機械油および潤滑剤・燃料組成物を提供することにある。

この発明によれば、潤滑剤および燃料用添加剤として有用な潤滑性含窒素組成物が以後述べ

る所定の反応方法によつて三種の反応体から製造される。

第一の反応体はヒドロキシ芳香族化合物である。これには、フェノール類（これが好ましい）；炭素、酸素、イオウあるいは窒素によつて架橋されたフェノール類、また、共有結合によつて直接結合したフェノール類（例えば、4,4'-ビス（ヒドロキシ）ビフェニル）；縮合環炭化水素から誘導されたヒドロキシ化合物（例えば、ナフトール類等）；および、カテコール、レゾルシノールおよびヒドロキノンのようなポリヒドロキシ化合物が含まれる。一種もしくはそれ以上のヒドロキシ芳香族化合物の混合物も第一の反応体として用いられる。

この発明方法で用いられるヒドロキシ芳香族化合物は、少なくとも約8個（通常は少なくとも約80個、より好ましくは少なくとも約50個）そして約7000個までの炭素原子を有する脂肪族もしくは脂環族の置換体の少なくとも一つ、好ましくは2つ以下によつて置換されたも

のである。このような置換体の例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等のようなオレフィン類の重合体から誘導されたものがある。単独重合体（単一種のオレフィン単量体から作られたもの）および相互重合体（二種もしくはそれ以上のオレフィン単量体から作られたもの）の両方とも上記置換体の供給源として役立つ。この明細書および特許請求の範囲においては、この両方ともが「重合体」という語の中に包含されている。エチレン、プロピレン、1-ブテンおよびイソブテンの重合体から誘導された置換体が好ましく、ことに、少なくとも約80個、好ましくは少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を含有するものがよい。しかしながら、場合によつては、より高分子量の置換体（例えば、分子量約50,000ないし100,000のもの）が望ましい。このような置換体は粘度指数向上特性をこの発明の組成物に付与することができるからである。このような高い分子量は、Mark-Houwinkの式を用い

て対数粘度数または値数粘度数から計算でき、そしてそれは粘度平均分子量(\bar{M}_v)と呼ばれる。約420ないし10,000にわたる数平均分子量(\bar{M}_n)は蒸気圧浸透法(VPO)によつて都合よく測定される。(そしてこの方法は上記した \bar{M}_n の範囲に対して用いられる。)

上記の脂肪族および脂環族の置換体さらには上記ヒドロキシ芳香族化合物のアリール核は一般に、「炭化水素系」置換体と記載される。

この明細書でいう「炭化水素系置換体」とは、当該分子中にその分子の残部と直接結合した炭素原子を有しており、かつ、この発明の有する意味の範囲内で主としてヒドロカルビル特性を有している置換体を意味する。このような置換体には以下のようなものがある。

(1)炭化水素系置換体、すなわち、脂肪族(例えばアルキルまたはアルケニル)、脂環族(例えば、シクロアルキルまたはシクロアルケニル)置換体、芳香族、脂肪族置換あるいは脂環族置換の芳香核等、さらには、環が分子の別の部分

一般に、上記炭化水素系置換体中の炭素原子各5個につき存在する上記置換基またはヘテロ原子の数は約8個まで、好ましくは1個を超えないことである。炭素原子10個につき置換基の数は8個までであることが好ましい。

この発明の組成物中の炭化水素系置換体はアセチレン性不飽和を含んでいないのが好ましい。エチレン性不飽和が存在する場合、その数は、その置換体中の炭素-炭素結合10個ごとに1個までであるのが好ましい。置換体はその性質において炭化水素であるのが通常好ましく、実質的に飽和炭化水素であるのがさらに好ましい。この明細書でいう「低数」とは炭素原子を7個まで含有する置換体等を意味する。例えば、低数アルコキシ、低数アルキル、低数アルケニル、低数脂肪族アルデヒド等である。

フェノールあるいは他のヒドロキシ芳香族化合物に脂肪族または脂環族の置換体を導入するには、炭化水素(またはそのハロゲン化誘導体等)とフェノールを約50ないし200モルの置換

を介して完結している環状置換体(つまり、ある二つの置換体が一掃になつて脂環族基を構成しているもの)がある。

(2)置換炭化水素置換体、すなわち、この発明の有する意味内で置換体の主なヒドロカルビル特性を変えることのない非炭化水素基を含んでいるものである。当業者には、適当な基は明らかであろう(例えば、ヒドロキシ基、ハロ基(ことに塩素基およびフッ素基)、アルコキシル基、メルカプト基、アルキルメルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホキシ基等である。)

(3)ヘテロ置換体、すなわち、この発明の有する意味内では主として炭化水素特性があるが、炭素原子以外の原子を分子鎖あるいは環中に含有している置換体(このヘテロ原子がなければすべて炭素原子からなっている。)適当なヘテロ原子は当業者には明らかであろう。例えば、イオウ、酸素および硫素であり、これらは例えばビリジル、フラニル、チオフェニル、イミダゾリル等のような置換体を形成する。

で、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛等の適当な酸媒の存在下に混合する。例えば、米国特許第3868972号を参照。置換体は他の公知のアルキル化法によつても導入され得る。

第一の反応体としてことに好ましいものは、一般式



で表わされるモノ置換フェノール類である(上式で、 R' は約420ないし約10000の \bar{M}_n (VPO)を有する脂肪族もしくは脂環族炭化水素系置換体である。)

第二の反応体は炭化水素系アルデヒド、好ましくは、低数脂肪族アルデヒドである。好適なアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド類、ヒドロキシブチルアルデヒド類およびエナントアルデヒド類、さらには、反応中にアルデヒドとして反応するアルデヒド前駆物質

例えば、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラアミン、パラアルデヒド、ホルマリンおよびメタル (metal) が挙げられる。好ましいものはホルムアルデヒドおよびその直合体 (例えば、パラホルムアルデヒド、トリオキサン) である。第二の反応体としてアルデヒド類の混合物も用いられる。

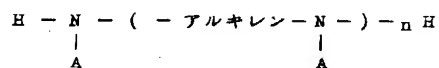
第三の反応体はアミノ窒素に直接結合した水素原子を少なくとも1個有するアミノ基を含有する化合物である。好適なアミノ化合物は、それぞれ一般アミノ基のみ、二級アミノ基のみあるいは一般アミノ基および二級アミノ基の両方を含有するもの、さらには、一つを除き他の全てのアミノ基が三級であつてもよいポリアミン類である。これには、アンモニア、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環式アミン類および炭素環式アミン類、さらには、アルキレンアミン類、アリーレンアミン類、環状ポリアミン類あるいはこれらのヒドロキシ置換誘導体のようなポリアミン類が含まれる。一種もしくはそ

れ以上のアミノ化合物の混合物も第三の反応体として用いられる。

この種のアミン類の具体例を挙げると次のとおりである。すなわち、N-メチルエチルアミン、N-メチル-オクチルアミン、N-シクロヘキシル-アニリン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ジ(パラメチルフェニル)アミン、オルソ、メタあるいはパラアミノフェノール、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、オルソフェニレンジアミン、N, N'-ジノルマルブチルパラフェニレンジアミン、モルホリン、N, N'-ジノルマルブチルパラフェニレンジアミン、ピペラジン、テトラヒドロピラジン、インドール、ヘキサヒドロ-1, 8, 5-トリアジン、1-H-1, 2, 4-トリアゾール、ビス-(パラアミノフェニル)メタン、メタンジアミン、シクロヘキサアミン、ピロリジン、8-アミノ-5, 6-ジフェニル-1, 2, 4-トリアジン、キノンジイミン、1, 8-インダンジイミン、2-オクタデシル-イミ

ダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリジン、オキサリジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-8-アミノプロピルモルホリン、フェノチアジン、2-ヘブチル-8-(2-アミノプロピル)イミダゾリン、4-メチル-イミダゾリン、1, 8-ビス(2-アミノエチル)イミダゾリン、2-ヘブタデシル-4-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリンおよびピリミジンである。

アミノ化合物の好ましい一群はポリアミン類、ことに、大部分が式



(上式で、nは好ましくは約10以下の整数、Aは炭化水素系置換体または水素原子、そしてアルキレン基は、好ましくは、炭素原子数7までの低級アルキレン基) に一致するアルキレンポリアミン類からなっている。このようなポリアミン類の混合物も同様に有用である。アルキ

レンポリアミン類には主として、ポリメチレンアミン類、エチレンアミン類、ブチレンアミン類、プロピレンアミン類、トリメチレンアミン類、ペンチレンアミン類、ヘキシレンアミン類、ヘブチレンアミン類、オクチレンアミン類、他のポリメチレンアミン類、さらには、このようなアミン類の環状および高級同族体例えば、ピペラジン類およびアミノアルキル置換ピペラジン類が含まれる。その具体例を次に列挙する。エチレンジアミン、トリエチレントトラアミン、プロピレンジアミン、デカメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ジ(ヘブタメチレン)トリアミン、トリプロピレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、トリメチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、1-(2-アミノプロピル)ピペラジン、1, 4-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、および2-メチル-1-(2-アミノブチル)ピペラジンである。上記のアルキレンアミン類の二種もしくはそれ以上

を縮合して得られたような高級同族体も同様に有用である。

エチレンポリアミン類がことに好ましい。これらは、"Encyclopedia of Chemical Technology" 第2版第7巻27~89頁の"Diamines and Higher Amines"という処に少し詳しく記載されている。この化合物は、塩化アルキレンとアンモニアとの反応によつて非常に都合よく製造される。この反応によると、ビペラジン類のような環状縮合生成物を含んだ、アルキレンポリアミン類のいくぶん複雑な混合物が製造される。この混合物もこの発明方法に有用であることがわかつている。一方、純粋なアルキレンポリアミン類を用いても全く満足できる生成物が得られる。経済性ならびに得られた生成物の効果を考慮に入れると、ことに有用なアルキレンポリアミンは、塩化エチレンとアンモニアとの反応によつて製造された、分子当たり約8ないし7個のアミノ基を含有するエチレンアミン類の混合物である。

な高級同族体も同様に有用である。アミノ基を介して縮合するとアンモニアが離脱して高級アミンが得られ、ヒドロキシ基を介して縮合すると水が離脱してエーテル結合を含有する生成物が得られる。

アミノ化合物の他の好ましい部類は、約8ないし約80個の炭素原子を含有し、かつ、一般アミノ基または二級アミノ基を少なくとも一つ含有する芳香族アミン類である。その例としては、異性体アミノフェノール類、アニリンおよびN-置換アルキルアニリン類のようなアリールアミン類、異性体アミノピリジン類、異性体ナフタルアミン類およびフェノチアジンのような複素環式アミン類、さらには、N-フェニル-アルファ-ナフタルアミンのようなC₁~C₈₀ヒドロカルビル置換類似体が挙げられる。フェニレンジアミン類およびナフチレンジアミン類のような芳香族ジアミン類も使用できる。

他の好適なアミノ化合物には尿素類、チオ尿素類、ヒドロキシアミン類、ヒドラジン類、グ

ヒドロキシアルキル置換アルキレンポリアミン類、つまり、置換原子上に1個もしくはそれ以上のヒドロキシアルキル置換体を有するアルキレンポリアミン類も同様に用いられる。このヒドロキシアルキル置換アルキレンポリアミン類はそのアルキル基が置換アルキル基すなわち炭素数8未満のアルキル基であるものが好ましい。このようなアミン類の例を挙げると、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、モノ-ヒドロキシプロピル置換ジエチレントリアミン、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ビペラジン、ジヒドロキシプロピル置換テトラエチレンペンタアミン、N-(8-ヒドロキシプロピル)テトラメチレンジアミン等である。

アミノ基またはヒドロキシ基を介して縮合した上記アルキレンポリアミン類またはヒドロキシアルキル置換アルキレンポリアミン類のよう

アニジン類、アミジン類、アミド類、チオアミド類、シアナミド類、アミノ酸類等が含まれる。この具体的な例を挙げると次のようである。すなわち、ヒドラジン、フェニルヒドラジン、N,N'-ジフェニルヒドラジン、オクタデシルヒドラジン、ベンゾイルヒドラジン、尿素、チオ尿素、N-ブチル尿素、ステアリルアミド、オレイルアミド、グアニジン、1-フェニルグアニジン、1-フェニルグアニジン、ベンズアミジン、オクタデカアミジン、N,N'-ジメチルスチアロアミジン、シアナミド、ジシアンジアミド、グアニル尿素、アミノグアニジン、イミノジ酢酸、イミノジプロピオニトリル等である。

この発明方法の第1工程で、ヒドロキシ芳香族化合物が、アルカリ性試薬の存在下、約125⁽³²⁾°C好ましくは約50ないし125°の温度で、アルデヒドと反応する。

上記アルカリ性試薬は、典型的には、アルカリ金属塩基(例えば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム)のような無機の強塩基である。

他の無機および有機の塩基もこのアルカリ性試薬として用いられる。例えば、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、酢酸ナトリウム、ピリジン、さらには、メチルアミン、アニリンおよびアルキレンポリアミンのような炭化水素系アミン類も使用できる。このアルカリ性塩基の一種もしくはそれ以上の混合物も用いられる。

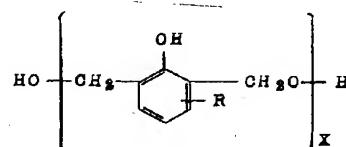
この発明方法の第1工程で用いられる種々の試薬の相対的な割合にはとくに制限はない。一般に、ヒドロキシ芳香族化合物1当量につき、アルデヒドを約1~4当量そしてアルカリ性試薬を約0.05~10.0当量用いれば充分である。(ここでいう「当量」という語をヒドロキシ芳香族化合物に対して用いた場合、それは、分子当りの芳香環に直接結合した芳香族ヒドロキシル基の数で分子量を割った重量のことを指す。この語をアルデヒドまたはその前駆物質に適用した場合、それは、単量体アルデヒドをさらに1分子生み出すのに必要な重量のことである。また、アルカリ性試薬1当量とは、それが溶剤

1リットルに溶解したときに1規定液となるような重量である。1当量のアルカリ性試薬によつて1規定液(例えば、塩酸や硫酸の)が中和される(つまりpHが7.0となる)。

一般に、第1工程を、実質的に不活性な有機液状希釈液の存在下におこなうと都合が好い。この希釈液は揮発性であつても非揮発性であつてもかまわない。すべての反応体を溶解するものでも、しないものでもよいが、実質的に不活性な有機液状希釈剤は、反応体の反応条件下では反応体と実質的に反応しないものである。好適な希釈剤には、ナフサ、織物用ベンジン、鉱油(これが好ましい)、合成油(後述)、ベンゼン、トルエンおよびキシレンのような炭化水素類、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノールおよび2-エチルヘキサノールのようなアルコール類、エチレンもしくはジエチレングリコールのモノもしくはジエチルエーテルのようなエーテル類等、またそれらの混合物がある。

反応の第2工程は、第1工程で得られた中間体の実質的な中和反応である。中和反応は、適当な酸性物質、典型的には、鉱酸、有機酸あるいは酸無水物によつておこなわれる。二酸化炭素、硫化水素および二酸化イオウのような酸性ガスも用いられる。好ましくは、中和反応はカルボン酸類、ことに、ギ酸、酢酸あるいは酪酸のような低級炭化水素系カルボン酸によつて達成される。中和反応の温度は約150℃まで、好ましくは、約50ないし150℃である。実質的な中和とは、反応混合物のpHが約4.5~8.0の範囲内に達することを意味する。好ましくは、反応混合物のpHが最小値約6.0あるいは最高値約7.5になる。

中和した中間体は、ヒドロキシ芳香族化合物のヒドロキシアルキル誘導体とそのエーテル縮合生成物からなる混合物である。したがつて、アルキルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合生成物は、一般構造



(上式で、Rは既述の、約8ないし約7000個の炭素原子を有する脂肪族もしくは脂環族の炭化水素系置換体そしてxは約1ないし10の整数)を有する。好ましくはRは約420ないし約10,000の \bar{M}_n (VPO)を有している。中和に、鉱酸のような強酸を用いる場合、その量は、反応混合物が上述のpH値より低いものとならないようにこれを規制することが重要である。これは、エーテル酸素を含有する中間体となるよりむしろメチレン架橋フェノール類が生成するといった、縮合のし過ぎを避けるためである。しかしながら、酢酸のようなカルボン酸類は過縮合を容易には促進しないから、その量をそれほど厳密に規制する必要はない。

反応の第3工程において、中和した中間体は

アミノ化合物と反応する。その温度は、典型的には、約25℃ないし約225℃であり、通常は、約55℃ないし180℃である。この第8工程における反応体の比率は厳密なものではないが、一般に、中和した中間体当量当り約1ないし6当量のアミン反応体を用いられる。(アミンの当量重量は、分子当りに存在する窒素原子に結合した水素の数で分子量を割つたものであり、中和した中間体の当量重量はそのアルデヒドから誘導されるヒドロキシル基の数で分子量を割つたものである。)この工程でも、実質的に不活性な液状希釈剤、典型的には第1工程で用いたのと同じものを用いるのが好都合である。

この中和した中間体とアミンとの反応過程は、蒸留、共沸蒸留等によつて除去された水の量を測定することによつて決定される。水の発生が終つた時、反応が完結したと考えられ、そして存在する全ての固形物が、例えば、ろ過、遠心分離等の通常の手段によつて混合物から除去され、所望の生成物が得られる。他の方法で生成

物を反応混合物から除去したり、精製したりすることは、普通、不必要である。

この発明の方法を以下の実施例で説明する。全ての「部」は重量基準であり、全ての分子量は、特に指示のない限り、VPOによつて決定したものである。

実施例1

分子量約885のポリイソブチルフエノール1560部(1.5当量)、鉱油1179部およびノルマルブチルアルコール99部からなる混合物を攪拌しながら窒素下で80℃に加熱し、水酸化ナトリウムの50%水溶液12部(0.15当量)を加えた。この混合物を10分間攪拌し、パラホルムアルデヒド99部(8当量)を添加した。この混合物を80~88℃で1.75時間攪拌し、ついでこれに酢酸9部(0.15当量)を添加して中和した。

こうして得た中間体に、攪拌しながら88℃で、分子当り約8~7個の窒素原子を含み、かつ、約84.5重量%の窒素を有する市販のポリ

エチレンポリアミン混合物172部(4.2当量)を加えた。この混合物を約2時間で150℃に加熱し、150~180℃で8時間攪拌した。その間に、揮発性物質を蒸留によつて除去した。ついで、残りの揮発分を180℃/30トルで留去し、残分を150℃で市販のろ過助剤を用いてろ過したところ、1.95%の窒素を含有する、鉱油中60%溶液の形のろ液として所望の生成物を得た。

実施例2

鉱油8226部中実施例1のポリイソブチルフエノール4576部(4.4当量)の溶液を攪拌しながら窒素下で55℃に加熱し、水酸化ナトリウムの50%水溶液18部(0.22当量)を加えた。この混合物を10分間攪拌してからパラホルムアルデヒド820部(9.68当量)を添加した。この混合物を70~80℃で18時間加熱し、ついでこれを60℃に冷却し、20部(0.88当量)の酢酸を添加した。この混合物を110℃で6時間加熱し、その間、窒素を吹

き込んで揮発性物質を除去した。窒素吹き込みを180℃でさらに6時間続け、その後、ろ過助剤を使つて溶液を120℃でろ過した。

このアルキルアルデヒド-ホルムアルデヒド混合物に、65℃で、実施例1のポリエチレンポリアミン184部(4.48当量)を添加した。この混合物を110~185℃で4時間加熱し、ついで150~180℃で5時間窒素を吹き込み、揮発性分を除去した。これに鉱油104部を加え、この混合物を150℃で、ろ過助剤を用いてろ過したところ、1.80%の窒素を含有する、鉱油中60%溶液として所望の生成物を得た。

実施例8

実施例2のアルキルフエノール-ホルムアルデヒド混合物866部に60℃で攪拌しながら、N-(8-アミノプロピル)モルホリン48.4部(0.8当量)を加えた。窒素を吹き込みながら、110~180℃で、この混合物を5時間加熱した。ついで、170℃/8トルで揮発性分を

を溜去し、ろ過助材を用いてろ過した。ろ液は、1.41%の塩素を含有する所望の生成物（鉱油中62.6%溶液）であつた。

実施例4

実施例8の工程に従い、実施例2のアルキルフェノールホルムアルデヒド縮合物866部（0.2当量）とジエタノールアミン81.5部（0.8当量）とから生成物を製造した。これは、0.70%の塩素を含有する、鉱油中62.9%溶液として得られた。

実施例5

実施例2のポリイソブチルフェノール2600部（2.5当量）、賦物用ベンジン750部および水酸化ナトリウムの50%溶液20部（0.25当量）を塩素下で、撹拌しながら55℃に加熱した、そしてパラホルムアルデヒド206部（0.25当量）を添加した。50～55℃で、撹拌しながら加熱を21時間続け、その後塩素を吹き込み、85℃に加熱し、揮発性物質を除去了。酢酸22部（0.87当量）を85～90

℃で1時間半かけて添加し、つづいて、鉱油698部を加えた。

こうして得られたアルキルフェノールホルムアルデヒド中間体815部（0.281当量）に、塩素下で、85℃で、実施例1のポリエチレンポリアミン混合物26.5部（0.647当量）を添加した。この混合物を65～90℃で約1時間加熱し、ついで、塩素を吹き込みながら120～180℃に加熱し、最終的に、塩素吹き込みを続けながら8.5時間で120～180℃に加熱した。鉱油57部を加え、溶液を、120℃で、ろ過助材を用いてろ過した。ろ液は2.11%の塩素を含む所望の生成物（鉱油中69.8%溶液）であつた。

実施例6

鉱油128部中実施例5のアルキルフェノールホルムアルデヒド縮合生成物840部（0.25当量）の溶液を45℃に加熱し、トリス（メチロール）メチルアミン80部（0.25当量）を撹拌しながら加えた。この混合物を $\frac{1}{2}$ 時間か

けて90℃に加熱し、ついで90～180℃で8時間、撹拌しながら塩素を吹き込んだ。最後に、これを5時間で150～160℃に、塩素を吹き込みながら加熱し、125℃に冷却して、ろ過助材を使つてろ過した。ろ液は0.19%の塩素を含有する所望の生成物（鉱油中60%溶液）であつた。

実施例7

実施例2のポリイソブチルフェノール1560部（1.5当量）と水酸化ナトリウムの50%水溶液12部（0.15当量）との混合物に、68℃で、撹拌しながら、パラホルムアルデヒド99部（8当量）を加えた。添加時間は15分であつた。ついで、この混合物を88℃に加熱し、イソブチルアルコールと一級アミルアルコールとの混合物100部を添加した。85～88℃での加熱を2時間つづけ、ついで、氷酢酸16部を加えて、この混合物を15分間ストリップングし、150℃で真空ストリップングした。残分に、鉱油585部を添加し、この油溶

液をろ過して所望の中間体を得た。

この中間体220部（0.15当量）に、水和ヒドラジン7.5部（0.15当量）を添加した。この混合物を80～105℃に加熱し、その温度で4時間撹拌した。ついで酢酸0.9部を添加して95～125℃で撹拌をさらに6時間続けた。水和ヒドラジンをさらに7.5部添加し、撹拌と加熱を8時間続け、その後、生成物を124℃で真空下にストリップングし、鉱油115部を加えた。ろ過後、所望の生成物（鉱油中50%溶液）を得た。これは1.19%の塩素を含有するものであつた。

実施例8

実施例2のポリイソブチルフェノール6240部（6当量）と鉱油2814部との混合物を60℃に加熱し、撹拌しながら水酸化ナトリウムの50%水溶液40部（0.5当量）を加えた。この混合物を60℃で $\frac{1}{2}$ 時間撹拌し、ホルムアルデヒドの91%水溶液485部（18.2当量）を75～77℃で1時間かけて添加した。この

温度で攪拌を10時間続け、その後、この混合物を酢酸80部で中和し、揮発物質を留去した。残分をろ過助材を用いてろ過した。

こうして得た中間体628部(0.4当量)とジシアンジアミド84部(0.4当量)との混合物を攪拌しながら窒素下で210℃に加熱し、210ないし215℃に4時間保った。ついでこれをろ過助材を用いてろ過した。このろ液は、1.04%の窒素を含有する所望の生成物(鉱油中71%溶液)であつた。

実施例9

実施例2のポリイソブチルフエノール1782部(1.6当量)とキシレン1850部との混合物を60℃に加熱し、攪拌しながら、水酸化ナトリウムの50%水溶液12.8部(0.16当量)を加えた。この混合物を60~65℃で10分間攪拌し、ついで、パラホルムアルデヒド108部(8.28当量)を添加した。65~75℃で加熱を5時間つづけ、その後、酢酸148部(0.24当量)を添加した。この混合物を75

部(2.2当量)を加え、さらに、ホルムアルデヒドの88%水溶液480部(6当量)を加えた。この混合物を2時間攪拌し、2日間放置し、ついで再び17時間攪拌した。これに酢酸150部(2.5当量)を添加し、この混合物から、真空下で揮発性物質を留去した。残りの水分は、ベンゼンを加えて共沸蒸留によつて除去した。この蒸留の間に鉱油1000部を2回にわけて添加した。残分をろ過助材によつてろ過して所望の中間体を得た。

この中間体480部に、90℃で、攪拌しながら、実施例1のポリエチレンポリアミン14.1部(0.845当量)を加えた。この混合物を90~120℃で、窒素を吹き込みながら、2時間加熱し、ついで150~160℃で4時間加熱した。全ての揮発性物質を除去した後、得られた溶液をろ過して、1.08%の窒素を含有する所望の生成物(鉱油中52%溶液)を得た。

実施例11

トルエン2000部中テトラプロピルフエノール

~125℃で $\frac{1}{2}$ 時間加熱し、そして真空下でストリップングした。こうして得た中間体溶液を、ろ過助材を用いてろ過した。

上記中間体2784部(1.4当量)を65℃に保ち、これに実施例1のポリエチレンポリアミン160.7部(8.92当量)を添加した。この混合物を65~110℃で1 $\frac{1}{2}$ 時間加熱し、ついで110~140℃で1 $\frac{1}{2}$ 時間加熱した。その後、窒素を吹き込みながら140℃で加熱を11時間続けた。その間、蒸留によつてキシレン-水共沸混合物を収集した。残液を、ろ過助材を用いてろ過した。ろ液⁽¹³⁾1.79%の窒素を含有する所望の生成物(キシレン中60%溶液)であつた。

実施例10

ポリイソブテン置換体の分子量が約1600であるポリイソブチルフエノール8740部(2当量)、織物用ベンジン1250部およびイソプロピルアルコール2000部の混合物を攪拌し、これに、水酸化ナトリウムの50%水溶液852

部6650部(2.5当量)の溶液を攪拌しながら55℃に加熱し、水酸化ナトリウムの50%水溶液を200部(2.5当量)、ついで、パラホルムアルデヒドを15分間かけて、1820部(5.5当量)を加えた。パラホルムアルデヒドを添加している間に温度が100℃に上昇した。これに窒素を吹き込み、85℃に冷却し、酢酸150部を加えた。水を共沸蒸留によつて除去し、残分をろ過助材によつてろ過した。

こうして得た中間体555部(1.5当量)、イソプロピルアルコール800部、キシレン800部および炭酸グアニジン270部(8当量)の混合物を真空下で12時間加熱した。ついで、キシレン200部を加え、110℃での蒸留によつて揮発性分を除去した。この混合物をろ過し、固形分をキシレンで洗浄した。ろ液と洗液を真空ストリップングし、鉱油600部を加えた。揮発性物質のストリップングをつづけ、残液をろ過助材によつてろ過した。ろ液は、8.17%の窒素を含有する所望の生成物(鉱油

中 4.8% 溶液)であつた。

実施例 12

実施例 11 に記載したのと類似の方法によつてテトラプロピルフェノールホルムアルデヒド中間体を製造した。この中間体 89.8 部 (1 当量)、ジシアンジアミド 16.8 部 (2 当量)、イソプロピルアルコール 25.0 部および鉱油 45.8 部の混合物を遠慮するまで加熱し、その温度に約 9 時間保つた。真空下で揮発性物質を留去し、ろ過助材を用いて残液をろ過した。ろ液は、4.41% の窒素を含有する所望の生成物 (鉱油中 5.0% 溶液)であつた。

実施例 13

実施例 12 のテトラプロピルフェノールホルムアルデヒド中間体 89.8 部 (1 当量)、イミノジ酢酸ジナトリウム 81.8 部 (1.68 当量) およびキシレン 40.0 部の混合物を遠慮下で約 18 時間加熱し、ついでろ過した。所望の生成物がろ液 (キシレン中 4.5% 溶液)として得られ、それは 0.04% の窒素を含んでいた。

てからキシレン 20.0 部を添加した。ろ過助材を用いてこの液をろ過した。このろ液は、5.76% の窒素を含有する所望の生成物 (キシレン中 7.1% 溶液)であつた。

実施例 14

ポリイソブチル置換体の分子量が約 880 であるポリイソブチルフェノール 29.8 部 (7 当量)、水酸化ナトリウムの 50% 水溶液 5.6 部 (0.7 当量) およびトルエン 100.0 部からなる混合物を 65℃ に加熱し、パラホルムアルデヒド 25.4 部 (7.7 当量)を加えた。この混合物を撈拌しながら 65~85℃ で約 1 時間加熱し、パラホルムアルデヒドをさらに 25.4 部 (7.7 当量) 添加した。69~76℃ で加熱を 2 時間つづけ、酢酸 4.2 部 (0.7 当量)を添加した。ついで、真空下で共沸蒸留によつて揮発性物質を除去し、残液をろ過助材によつてろ過した。

こうして得た中間体 45.7 部 (1.5 当量)にアミノプロピルジエタノールアミン 16.2 部 (2 当量)を添加した。この混合物を遠慮下に

実施例 15

実施例 12 のテトラプロピルフェノールホルムアルデヒド 18.1 部 (0.88 当量)、8,8-イミノジプロピルオニトリル 4.1 部およびキシレン 20.0 部の混合物を 120~180℃ で 6 $\frac{1}{2}$ 時間加熱し、真空下で揮発性物質を留去した。残液をろ過助材によつてろ過し、フィルタ上に残った物質をキシレン 20.0 部で洗淨した。ろ液と洗液とを合せて濃縮し、所望の生成物のキシレン中 8.6% 溶液を得た。これは窒素 8.60% を含有するものであつた。

実施例 16

実施例 12 のテトラプロピルフェノールホルムアルデヒド中間体 58.9 部 (1.5 当量)を 62℃ に加熱し、アミノプロピルジエタノールアミン 8.2 部 (4 当量)を 62~89℃ で 1 時間かけて加えた。この混合物を 89~120℃ で 1 時間加熱し、窒素を吹き込み、共沸蒸留によつて水を除去した。残液を 140~162℃ で 5 時間加熱し、さらに水を除去し、冷却し

約 2 時間加熱し、ついで 140~160℃ で約 8 時間加熱した。この間、水を共沸蒸留で除去した。ついで、混合物を 180℃ に冷却し、鉱油 16.5 部を加えた。残りのトルエンを蒸留によつて除去し、残液をろ過した。ろ液は所望の生成物 (鉱油中 7.5% 溶液)であり、これは 4.16% の窒素を含んでいた。

実施例 17~20 で、この発明の分散体を製造するための中間体を、表 A に示す条件で以下の工程によつて製造した。すなわち、ポリブチル置換フェノール、鉱油、ノルマルブタノール、水酸化ナトリウムおよびパラホルムアルデヒドからなる混合物を 82~87℃ で 8 時間加熱した。ついで、水酢酸を加え、80 分間撈拌して所望の中間体を含有する混合物を製造した。これら中間体を、実施例 21~28 に記載する方法によつて所望の分散体に転化した。

以下余白

表 A

実施例	ポリブチル フェニル マ(DVP)	交換 アルデヒド	パラホルム アルデヒド	水酸化 ナトリウム	溶 剤			収 量
					ホルムアルデヒド	メタノール	石油	
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	当量
17	1840	850	85	0.058	85	814	0.058	
18	920	4200	231	0.85	231	2400	0.35	
19	960	520	38	0.05	38	412	0.05	
20	1800	960	898	0.06	40	729	0.06	

実施例 22 で製造した中間体 970 部、ノルマルブタノール 75 部およびグリシン 80 部を 170 ~ 175℃ で 11 時間加熱し、窒素を吹き込みながら留分を除去した。この混合物をろ過して所望の生成物 (65% 油溶液、窒素 0.24% 含有) を得た。

実施例 25

実施例 17 で得た中間体を 120℃ に加熱し、アニリン 56.8 部を加えた。この反応混合物を 155 ~ 180℃ で 8 時間加熱し、ついで、真空下でストリップングして 190℃ にし、ろ過して 0.84% の窒素を含有する所望の生成物 (鉱油中 60% 溶液) を得た。

実施例 26

実施例 17 で得た中間体を 125℃ で 1.5 時間加熱し、留分を、窒素を吹き込みながら除去した。これを 70℃ に冷却し、パラアミノフェノール 180 部およびノルマルブタノール 75 部を加えた。

この混合物を 148℃ で 8 時間加熱し、共沸

実施例 21

実施例 17 で製造した中間体を 120℃ に加熱し、オルソアミノフェノール 58 部を添加した。この反応混合物を 115 ~ 140℃ で 2 時間加熱してから、真空下でストリップングして 160℃ にし、ろ過した。ろ液は、0.80% の窒素を含有する所望の生成物 (鉱油中 60% 溶液) であった。

実施例 22

実施例 18 で製造した中間体を、真空下でストリップングして 100℃ にし、ろ過して中間体の 65% 油溶液 6420 部を得た。

実施例 23

実施例 22 で得た中間体 970 部を 75℃ に加熱し、スルファニル酸 69 部を加えた。この混合物を 160 ~ 200℃ で 11 時間加熱し、窒素を吹き込みながら水を除去した。この混合物を 150℃ でろ過して所望の生成物 (鉱油中 65% 溶液) を得た。

実施例 24

蒸留によつて水を除き、真空下でストリップングして 160℃ にし、ろ過した。ろ液は、鉱油 40% および窒素 0.32% を含有する生成物であった。

実施例 27

実施例 19 で製造した中間体を 85℃ に加熱し、ジフェニルアミン 84.5 部を加えた。この反応混合物を 150 ~ 160℃ で 4 時間加熱し、共沸蒸留によつて水を除去し、ストリップングして 160℃ にした。これをろ過して 0.52% の窒素を含有する所望の生成物 (鉱油中 60% 溶液) を得た。

実施例 28

実施例 20 で得た中間体を 120℃ で 1.5 時間加熱し、窒素を吹き込みながら Dean-Stark トラップによつて水を除去した。フェノチアジン 119 部を加え、150 ~ 170℃ で 5 時間加熱し、ついで、真空下 170℃ でストリップングした。この混合物をろ過して所望の生成物 (鉱油中 60% 溶液、窒素 0.48% およびイオ

ウ1.07%含有)を得た。

既述のように、この発明の組成物は潤滑剤用の添加剤として有用であり、これは、潤滑剤中で、主として、スラッジの分散剤および清浄剤として作用する。この分散・清浄剤は、使用中に潤滑剤中に生成するスラッジを分散させ、表面から除去する。これら組成物は、潤滑粘度を有する種々の油系潤滑剤に使用することができる。この油としては、天然および合成の潤滑油さらにはそれらの混合物がある。これら潤滑剤には、自動車およびトラック用エンジン、2サイクルエンジン、航空機用ピストンエンジン、船用および鉄道用エンジン等のような火花点火式および圧縮点火式内燃機関用のクランクケース潤滑剤がある。この発明組成物はまた、ガスエンジン、ジェット機用タービン、定置エンジンおよびタービン等にも用いることができる。自動伝達流体、伝達軸用潤滑剤、ギヤ潤滑剤、金属加工用潤滑剤、圧力流体および他の潤滑油やグリース組成物に用いても有用である。

の誘導体、類似体および同族体等がある。

酸化アルキレンの重合体および共重合体、さらには、末端のヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によつて変性されているそれらの誘導体も公知合成潤滑油の他の群を構成する。この例を挙げると、酸化エチレンや酸化プロピレンの重合によつて得た油、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキルおよびアリールエーテル類(例えば、平均分子量1000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量500~1000のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、分子量1000~1500のポリプロピレングリコールのジエチルエーテル等)、あるいはこれらのモノおよびポリカルボン酸エステル類、例えば、酢酸エステル類、混合C₈~C₈脂肪酸エステルもしくはテトラエチレングリコールのC₁₈オキソ酸ジエステルである。

合成潤滑油の他の好適な群は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハ

ク酸類、天然油には、獣油および植物油(例えば、ひまし油やラード油)、さらには、液体石油あるいはパラフィン系、ナフテン系もしくは混合パラフィン系-ナフテン系の溶剤処理もしくは酸処理の鉱物性潤滑油等がある。石炭や頁岩から誘導された潤滑粘度を有する油も有用な基油である。合成油には、重合および相互重合オレフィン(例えば、ポリブチレン類、ポリプロピレン類、プロピレン-イソブチレン共重合体、塩素化ポリブチレン類等)のような炭化水素油およびハロ置換炭化水素油、ポリ(1-ヘキセン類)、ポリ(1-オクテン類)、ポリ(1-デセン類)等およびこれらの混合物、アルキルベンゼン類(例えば、ドデシルベンゼン類、テトラデシルベンゼン類、ジノニルベンゼン類、ジ-(2-エチルヘキシル)-ベンゼン類等)、ポリフェニル類(例えば、ビフェニル類、テルフェニル類、アルキル化ポリフェニル類等)、アルキル化ジフェニルエーテル類およびアルキル化ジフェニルスルフィド類さらには、これら

ク酸類、アルケニルコハク酸類、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレイン酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸類、アルケニルマロン酸類等)と種々のアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール等)とのエステル類からなる。これらエステル類の具体的な例を挙げると次のとおりである。すなわち、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジノルマルヘキシル、セバシン酸ジオクタール、アゼライン酸ジイソオクタール、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクタール、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノレイン酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、セバシン酸1モルとテトラエチレングリコール2モルおよび2-エチルカルブロン酸との複合エステル等である。

合成油として有用なエステル類には、さらに、 $C_6 \sim C_{12}$ モノカルボン酸とポリオールとから製造したものや、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等のポリオールエーテル類がある。

ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ、あるいはポリアルキルオキシシロキサン油やシリケート油のようなシリコン系油も合成潤滑剤の別の有用な群を構成する（例えば、ケイ酸テトラエチル、ケイ酸テトライソプロピル、ケイ酸テトラ（2-エチルヘキシル）、ケイ酸テトラ（4-メチルヘキシル）、ケイ酸テトラ（パラ第三ブチルフェニル）、ヘキシル（4-メチル-2-ペントキシ）-ジシロキサン、ポリ（メチル）シロキサン類、ポリ（メチルフェニル）シロキサン類等）。他の合成潤滑油には、リン含有酸の液状エステル類（例えば、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクタール、デカンホスホン酸のジエチルエステル等）、重

合テトラヒドロフラン等がある。

未精製、精製、再精製油も、上記したタイプの天然のもの、合成のものあるいはこれらいくつかの2種もしくはそれ以上の混合物は、この発明の組成物に有用である。未精製油は、精製処理をおこなわずに天然または合成の供給源から直接得たものである。例えば、レトルト操作によつて直接得たシェール油、一次蒸留から直接得た石油あるいはエステル化工程から直接得、さらに処理しないで用いたものは未精製油である。精製油は、それが一つあるいはそれ以上の精製処理を施されているということを除けば、未精製油と同じである。このような精製化方法は公知である（例えば、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、ろ過、パーコレーション等）。再精製油は、一度使用した精製油を、精製油を得るのと同じ操作に供して得られる。このような再精製油は再生油として知られており、これは、しばしば、一度使用した添加剤や油分解生成物を除去するための方法でさら

に処理される。

一般に、この発明組成物約0.05～20.0重量部が油100部に溶解もしくは安定に分散して有用な潤滑剤が生成する。この発明は、この組成物と一緒に他の添加剤を用いることも意図している。このような添加剤には、例えば、灰生成または無灰型の補助清浄剤・分散剤、酸化防止剤、流動点降下剤、極圧剤、色安定剤および消泡剤がある。

灰生成型清浄剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土金属とスルホン酸、カルボン酸、あるいは炭素-リン直接結合を少なくとも一つ有する有機リン酸、例えば、オレフィン重合体（例えば、分子量1000のポリイソブテン）を、三塩化リン、七塩化リン、五塩化リン、三塩化リンとイオウ、白リンとハロゲン化イオウまたはホスホロチオン酸クロリドのようなリン化合物で処理して得たものとの油溶性中性および塩基性塩がある。最も普通用いられる酸塩は、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マ

グネシウム、ストロンチウムおよびバリウムのそれである。

「塩基性塩」とは、有機酸基よりも金属が化学量論的に過剰に存在しているような金属塩をいう。この塩基性塩を得るための最も普通の方法は、酸の鉱油溶液を化学量論的に過剰の金属中和剤、例えば、金属灰化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩あるいは硫化物と一緒に50℃以上の温度で加熱し、得た物をろ過する方法である。大過剰の金属を包含させるために、この中和工程で促進剤を用いることが知られている。促進剤として有用な化合物の例を挙げると、フェノール、ナフトール、 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルフェノール類、チオフェノール、置換アルキルフェノール等のフェノール性物質およびホルムアルデヒドとフェノール性物質との縮合生成物、メタノール、2-プロパノール、オクタールアルコール、セロソルブ、カルビトール、エチレングリコール、ステアリルアルコールおよびシクロヘキシルアルコールのような $C_1 \sim C_{20}$ アルコー

ル、アニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル-*p*-ナフチルアミンおよびドデシルアミンのような $C_{11} \sim C_{20}$ アミンである。塩基性塩を製造するためのとくに効果的な方法は、酸を、過剰の塩基性アルカリ土金属中和剤および少なくとも一種のアルコール促進剤と混合し、この混合物を例えば $60 \sim 200^\circ C$ の高温で炭酸塩化する方法である。

焦炭清浄剤は、その構成によつては燃焼して、酸化ホウ素あるいは五酸化リンのような不揮発性物質を生成するにもかかわらず、そうよばれている。しかしながら、これは、通常、金属を含んでおらず、したがつて、燃焼して金属含有灰を生成することがない。多くの種類が知られており、またそのいづれも、この発明の潤滑剤に有用である。以下にその例を挙げる。

(1) 少なくとも約84個、好ましくは、少なくとも約54個の炭素原子を有するカルボン酸（またはその誘導体）と、アミンのような塩基含有化合物、フェノールやアルコールのような

有機ヒドロキシ化合物および（または）塩基性無機物質との反応生成物。この「カルボン酸系分散剤」は、英國特許第1,806,529号や以下の番号を持つ米国特許に記載されている。

8168608号	8851552号	8541012号
8184474号	8881022号	8542678号
8215707号	8899141号	8542680号
8219666号	8415750号	8567687号
8271810号	8488744号	8574101号
8272746号	8444170号	8576748号
8281857号	8448048号	8680904号
8806908号	8448049号	8682510号
8811558号	8451988号	8682511号
8816177号	8454607号	8697428号
8840281号	8467668号	8725441号
8841542号	8501405号	Re 26488号
8846498号	8522179号	

(2) 比較的高分子量の脂肪族もしくは脂環族ハライドとアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物。これは「アミン分散

剤」と呼ばれ、その例は以下の米国特許に記載されている。

8275554号	8454555号
8488757号	8565804号

(3) 上記カルボン酸またはアミン分散剤を、尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換コハク酸無水物、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、リン化合物等のような試薬で後処理して得た生成物。この例は以下の米国特許に見い出される。

8086008号	8867948号	8579450号
8087986号	8873111号	8591598号
8200107号	8403102号	8600872号
8216986号	8442808号	8689242号
8254025号	8455881号	8649229号
8256185号	8455882号	8649859号
8278550号	8493520号	8658886号
8280284号	8502677号	8697574号
8281428号	8518093号	8702757号
8282955号	8588945号	8708586号

8812619号	8589688号	8704808号
8866569号	8578010号	8708522号

(4) メタクリル酸デシル、ビニル⁽¹⁾デシルエーテルおよび高分子量オレフィンのような油可溶性単量体と塩性置換体を含有する単量体（例えば、アクリル酸アミノアルキルあるいはアクリルアミドやポリ-（オキシエチレン）置換アクリレート）との相互置換体。これを「置換分散剤」と呼ぶ。その例が以下の米国特許に記載されている。

8829658号	8666780号
8449250号	8687849号
8519565号	8702800号

塩化剤、腐食防止剤および酸化防止剤の例を挙げると次のとおりである。すなわち、塩素化ワックスのような塩素化脂肪族炭化水素、二硫化ベンジル、二硫化ビス（クロロベンジル）、四硫化ジブチル、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン、および硫化テルペンのような有機硫化物お

よび多硫化物、硫化リンとテレピンもしくはオレイン酸メチルとの反応生成物のようなホスホ酸化炭化水素、ジブチルホスไฟト、ジヘプチルホスไฟト、ジシクロヘキシルホイไฟト、ベンチルフエニルホスไฟト、ジベンチルフエニルホスไฟト、トリデシルホスไฟト、ジステアリルホスไฟト、ジメチルナフチルホスไฟト、オレイル 4-ベンチルフエニルホスไฟト、ポリプロピレン(分子重500)置換フェニルホスไฟト、ジイソブチル置換フェニルホスไฟトのような主としてジ炭化水素およびトリ炭化水素ホスไฟトを含むリンエステル、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛やヘプチルフエニルジオチオカルバミン酸バリウムのようなチオカルバミン酸金属、ジシクロヘキシルホスホロジチオ酸亜鉛、ジオクチルホスホロジチオ酸亜鉛、ジ(ヘプチルフエニル)ホスホロジチオ酸バリウム、ジノニルホスホロジチオ酸カドミウム、および、五硫化リンをイソプロピルアルコールとノルマルヘキシルアルコールとの等

モル混合物と反応させて得たホスホロジチオ酸の亜鉛塩のような周期律表第Ⅱ族金属のホスホロジチオ酸塩である。

この発明の燃料組成物は多量の通常液状の燃料を含んでいる。この燃料は、普通、ASTM仕様書D-489-78に規定された航空機用およびモータ用ガソリンおよびASTM仕様書D-898に規定されたジーゼル燃料もしくは燃料油のような炭化水素質石油留分燃料である。アルコール類、エーテル類、有機ニトロ化合物等(例えば、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ニトロメタン)のような非炭化水素質物質を含んでなる通常液状の燃料組成物もまたこの発明の範囲内である。さらに、とうもろこし、紫うまごやし、貝殻および石炭のような植物性あるいは鉱物性供給源から誘導された液状燃料も同様である。炭化水素質燃料の1種もしくはそれ以上と非炭化水素質燃料の1種もしくはそれ以上との混合物もまた通常液状の燃料として用いられる。こ

のような混合物を例示すると、ガソリンとエタノール、ジーゼル燃料とエーテル、ガソリンとニトロメタン等である。ことに好ましいのはガソリンで、これは、10%蒸留点でのASTM沸点が60℃、90%蒸留点でのASTM沸点が約205℃である炭化水素の混合物である。

一般に、これら燃料組成物はこの発明組成物を、燃料に分散性・清浄性を付与するに十分な量含んでいる。この量は、通常、燃料100万重量部に対して約1ないし約10000、好ましくは4ないし1000重量部である。好ましいガソリン系燃料組成物は、一般に、エンジン油スラッジに対し彼れた分散性・清浄性を示す。さらにそれは、防さび性、酸化腐蝕/燃料ライン沈積物除去特性ならびに沈積防止特性を示す。

この発明の燃料組成物は、この発明の分散剤組成物に加えて、当該技術分野において公知の他の添加剤を含んでいてもかまわない。その添加剤としては、テトラアルキル鉛化合物のようなアンチノック剤、ハロアルカルン(例えば、

二塩化エチレンや二臭化エチレン)のような掃鉛剤、リン酸トリアリールのような沈積防止剤、変性剤、染料、セタン価向上剤、2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフエノールのような酸化防止剤、アルキル化コハク酸およびその無水物のような防さび剤、細菌発育阻止剤、ガムインヒビター、金属華汚剤、乳化剤、上部シリンダー潤滑剤、水結防止剤等がある。

この発明のある種の好ましい燃料組成物においては、ガソリン中でこの発明分散剤組成物が他種の無灰分散剤と一緒に用いられる。このような無灰分散剤は、好ましくは、モノもしくはポリオールと、アシル部分が少なくとも80個の炭素原子を有する高分子量モノもしくはポリカルボン酸アシル化剤とのエステル類である。このようなエステル類は当該技術分野でよく知られている。例えば、仏国特許第1896645号、英国特許第981850号および同第1055887号、さらには米国特許第3255108号、同第3311558号、同第3381776号、

同第8846854号、同第8522179号、同第8579450号、同第8542680号、同第8881022号、同第8689242号、同第8697428号、同第8708522号、また英国特許第1806529号参照。一般に、この発明の分散剤組成物と上記無灰分散剤との重量比は、約0.1ないし約10.0であり、好ましくは、無灰分散剤1部当りこの発明組成物約1ないし約10部である。

さらにこの発明の他の態様においては、この発明の分散剤組成物が、直換フェノール、アルデヒド、ポリアミンおよびアミノピリジンから生成されたマンニツヒ縮合生成物と組合わされる。このような縮合生成物は、米国特許第8649659号、同第8558748号、同第8589688号、同第8704808号および同第8725277号に記載されている。

この発明の添加剤組成物は、これを直接燃料や潤滑油に加えて燃料組成物や潤滑組成物を製造してもよいし、あるいはこれを、鉱油、キシ

レンまたは既述の通常液状の燃料のような実質的に不活性の通常液状の有機溶剤／希釈剤で希釈して添加剤濃縮物を作り、ついでそれを、この発明の燃料組成物・潤滑組成物を生成するに十分な量燃料や潤滑油に添加してもよい。この濃縮物は、一般に、この発明の添加剤組成物を約20ないし約90%含んでおり、また、さらに、既述の通常の添加剤、ことに上記無灰分散剤を上記の割合で含んでいてもかまわない。濃縮物の残りの部分は溶剤／希釈剤である。

この発明の典型的な燃料組成物および潤滑組成物をそれぞれ表IおよびIIに掲げる。鉱油および実施例2, 5, 7, 9および11の生成物についての数値以外の全ての量は、希釈剤として用いた鉱油を除いたものである。表Iでは、量は、ガソリン100万重量部に対する重量部である。

以下余白

表 I

成 分	ガソリン100万部に 対する重量部 燃料	
	A	B
実施例5の生成物	98	—
実施例9の生成物	—	150
Tretolite 製解乳化剤組成物	—	2
Exxon 製解乳化剤組成物	—	4
Nalco 製解乳化剤組成物	—	2
キシレン	—	74
イソオクチルアルコール	—	49

表 II

成 分	重量部 潤滑油 C D E		
鉱油 (SAE 10W-40 ベース)	78.18	—	80.08
鉱油 (SAE 80 ベース)	—	90.69	—
実施例2の生成物	4.44	—	—
実施例7の生成物	—	5.00	—
実施例11の生成物	—	—	2.00
ポリイソブチルコハク酸無水物 - ポリエチレンポリアミン反応生成物	—	—	1.89
ポリイソブチルコハク酸無水物 - ポリエチレンポリアミン - ホウ酸 反応生成物	2.04	—	—
ポリイソブチルコハク酸のペンタ エリスリトールエステル	—	—	1.77
塩基性石油スルホン酸カルシウム	—	0.57	—
硫酸アルキルフェノールの塩基性 カルシウム塩	—	1.69	—
テトラプロベニルフェニルホスホ ロジチオ酸塩	—	2.05	—
テトラプロベニルコハク酸	0.84	—	—

アルキルフェノール、ホルムアルデヒド
および二量体カプトチアジアゾールの反
応生成物

0.49	-	-
0.88	-	1.81
0.08	-	0.08
0.82	-	-
エチレン・プロピレン・ジエン		
三元共重合体	12.49	- 12.57
カルボン酸ビニル・ビニルエーテル・ フマル酸ジアルキル三元共重合体	0.84	- 0.85
シリコン消泡剤	0.008	0.01 0.004

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

6. 添付書類の目録

(1) 委任状	1通
(2) 明細書	1通
(3) 願書副本	1通
(4) 優先権主明書	2通 追って補充する

4字訂正
7字抹消

7. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国、オハイオ州 44118、
ユニバーシティ・ハイツ、ユニバーシティ・
パークウェイ 4339

氏名 ジェローム・マーチン・コヘン

住所 アメリカ合衆国、オハイオ州 44123、
ユークリッド、イースト・240ス・
ストリート 675

氏名 チャールズ・ピーターソン・ブライアント

(2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル

氏名 (5743) 弁理士 三 木 武 雄

手 続 補 正 書
昭和 50.4.17 年 月 日

特許庁長官 斉藤英雄 殿

1. 事件の表示

特願 昭 50-31738号

2. 発明の名称

分散剤組成物およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル

〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 補正命令の日付

目 発 補 正

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

別紙の通り

明細書の浄書(内容に変更なし)